

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17562**

(13) **С1**

(46) **2013.10.30**

(51) МПК

С 04В 33/132 (2006.01)

(54) **КЕРАМИЧЕСКАЯ МАССА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕНОВЫХ
ЛИЦЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

(21) Номер заявки: а 20120006

(22) 2012.01.03

(43) 2013.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный тех-
нологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Павлюкевич Юрий Геннадьевич;
Богдан Екатерина Олеговна; Кич-
кайло Ольга Владимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) SU 1477716 A1, 1989.

SU 1694539 A1, 1991.

ВУ 12106 С1, 2009.

ВУ 4996 С1, 2003.

RU 2062767 С1, 1996.

RU 2177924 С1, 2002.

UA 47142 А, 2002.

(57)

Керамическая масса для изготовления стеновых лицевого изделий, содержащая глини-
стое сырье и осадки сточных вод гальванического производства, **отличающаяся** тем, что
дополнительно содержит гетит при следующем соотношении компонентов, мас. %:

глинистое сырье	73,0-84,5
осадки сточных вод гальванического производства	15-25
гетит	0,5-2,0.

Изобретение относится к промышленности строительных материалов и может быть
использовано при производстве керамических камней и лицевого кирпича методом пла-
стического прессования с одновременной утилизацией отходов гальванических произ-
водств.

Известна керамическая масса для производства стеновых строительных изделий [1],
включающая глину и хромсодержащий шлам гальванического производства при следую-
щем соотношении компонентов, мас. %: глина 93,4-97,4; хромсодержащий шлам гальваниче-
ского производства 2-5; реагент резиновой крошки 0,05-0,1; шлифовальная пыль 0,8-1,5.

Недостатками известной массы являются относительно высокая концентрация хрома
 Cr^{6+} в водных вытяжках, составляющая 0,3 мг/л, и отсутствие сведений о миграции из об-
разцов изделий других опасных веществ (ионов тяжелых металлов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ,
 Fe^{3+} и др.), содержащихся в шламе в значительных количествах.

Наиболее близкой к заявляемой керамической массе по технической сущности и со-
ставу является керамическая масса для изготовления стеновых лицевого изделий [2], вклю-
чающая, мас. %: глину 40-62; суглинок 30-52; осадок сточных вод процессов травления,
хромирования и меднения 6-10; плав солей термического обезвреживания сточных вод
лесохимического производства 2-4.

Недостатками известной керамической массы являются сравнительно высокие значе-
ния водопоглощения (8,6-14 %) и низкая морозостойкость (28-56 циклов). Кроме того, от-

сутствие сведений о миграции ионов тяжелых металлов в водные вытяжки не позволяет судить об экологической безопасности продукции.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение морозостойкости, снижение водопоглощения и улучшение внешнего вида изделий, а также утилизация промышленных отходов.

Решение поставленной задачи достигается тем, что керамическая масса для изготовления стеновых лицевых изделий включает глинистое сырье и осадки сточных вод гальванического производства и отличается тем, что дополнительно содержит гетит при следующем соотношении компонентов, мас. %:

глинистое сырье	73,0-84,5
осадки сточных вод гальванического производства	15-25
гетит	0,5-2,0.

В литературных и патентно-информационных источниках сведения о решении поставленной задачи при использовании указанных сырьевых материалов и их количестве нами не обнаружены.

В качестве сырьевых материалов при приготовлении керамической массы для изготовления стеновых лицевых изделий использовали тугоплавкую полиминеральную каолинито-гидрослюдисто-монтмориллонитовую глину месторождения "Городное" (Брестская область, Беларусь) и огнеупорную каолинито-гидрослюдистую глину Новорайского месторождения марки ДНПК (Донецкая область, Украина). Использование глин различной природы, отличающихся как по химическому и минеральному составу, так и по технологическим свойствам, позволило корректировать цвет, формовочные, сушильные и другие технологические свойства масс. Общее содержание глинистой компоненты масс составляло 73-84,5 мас. %.

В качестве компонента масс, обеспечивающего получение объемно окрашенных изделий с улучшенными физико-техническими характеристиками, использовали осадки сточных вод гальванических производств и гетит в количестве 15,5-27 мас. %.

Осадки сточных вод гальванических производств (цинкования, хромирования, никелирования, фосфатирования) образуются при их реагентной очистке ферроферригидрозоле и представляют собой пастообразную тонкодисперсную массу следующего химического состава, мас. % (на высушенное при 110 °С вещество): SiO_2 0,35-0,60; Al_2O_3 0,1-0,32; Fe_2O_3 48,8-68,4; CaO 2,73-4,73; MgO 0,97-3,47; Na_2O 1,48-3,38; K_2O 0,01-0,03; P_2O_5 1,9-4,96; Cr_2O_3 4,65-5,81; NiO 0,03-0,05; CuO 0,05-0,11; ZnO 4,14-14,76; SO_2 3,36-6,11; ППП 8,54-10,16.

Осадки являются типичными для большой группы гальванических производств, характеризуются непостоянством качественного и количественного состава и в соответствии с токсикологическими исследованиями отнесены к 3 классу опасности. Их основным компонентом является смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них соединениями тяжелых металлов или аморфных гетерополисоединений, имеющих молекулярные звенья $\text{Fe}(\text{Me})\text{OH}-\text{O}-$, а также гидроксоформы металлов, содержащиеся в сточных водах. В осадках присутствуют фосфаты, входящие в состав гетерополисоединений, такие как молекулярные звенья типа MePO_4 .

При совместном использовании в составе керамических масс гетита и осадков сточных вод гальванических производств улучшение физико-технических свойств керамических материалов достигается усилением спекания керамических масс и формированием в теле керамического изделия значительных количеств кристаллических образований.

В процессе обжига керамических масс происходит интенсивное образование жидкой фазы за счет разрушения кристаллической решетки гидрослюдистых минералов с обогащением расплава ионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Вязкость жидкой фазы значительно снижается благодаря комплексному влиянию оксидов железа, цинка и др., вводимых осадками сточных вод гальванических производств. Это снижение вязкости, а также вы-

сокая дисперсность компонентов шихты ускоряют процессы диффузии и массопереноса, способствующие спеканию керамического материала.

При обжиге керамических масс, содержащих гетит и осадки сточных вод гальванических производств, гидроксиды металлов дегидратируются и переходят в оксиды, выделяются маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и кристаллическая железосодержащая фаза, имеющая шпинелидную структуру, представляющую собой твердый раствор, состав которого варьируется в пределах от магнетита Fe_3O_4 и магнезиоферрита MgFe_2O_4 до алюмомагнезиоферрита $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$.

Высокая скорость роста количества указанных новообразований обусловлена кристаллохимическими особенностями, а также совместным каталитическим действием гидроксида железа (гетита) и ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} и др.), содержащихся в осадках сточных вод гальванических производств.

Уплотнение черепка за счет интенсивного спекания и фазообразования обеспечивает снижение пористости и повышение морозостойкости готовых изделий.

В исследуемых керамических массах для получения кирпича и камней керамических объемное окрашивание обеспечивается за счет ионов переходных d-элементов, вводимых с гальваническими отходами, преимущественно (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Другие d-элементы (Mn, Zn, Cr, Ni, Cu), суммарное содержание которых в составах керамических масс составляет от 1,0 до 14,7 % в пересчете на оксиды, не только принимают участие в окрашивании, но и оказывают влияние на процессы фазообразования путем стабилизации железосодержащих фаз (маггемит, магнетит и гематит), характеризующихся различной окраской.

Несмотря на высокое содержание соединений железа, цинка, хрома и никеля в осадках сточных вод гальванических производств, установлен минимальный уровень миграции ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} из керамических материалов в водные вытяжки, что обусловлено их более прочной фиксацией в составе кристаллических железосодержащих фаз, а также стекловидной фазе.

Концентрация ионов тяжелых металлов, мигрировавших в модельную среду, полностью удовлетворяет требованиям нормативной документации ГН 2.1.5.10-21-2003 [3] по содержанию химических элементов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, что позволяет утилизировать в промышленности строительных материалов осадки сточных вод гальванических производств и исключить возможность загрязнения окружающей среды высокотоксичными и опасными веществами.

Изделия на основе указанных масс готовятся методом пластического прессования. К осадкам сточных вод гальванических производств, предварительно подсушенным до остаточной влажности 18-20 %, добавляют гетит и смешивают с глинистым сырьем до получения гомогенной смеси. После формования при удельном давлении 1,6 МПа изделия сушат и обжигают при температуре 1000 °С.

Составы заявляемой керамической массы в расчете на сухое вещество для производства керамических камней и лицевого кирпича, а также составы прототипа и результаты изучения их свойств приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Составы заявляемых керамических масс и прототипа в расчете на сухое вещество

Компоненты сырьевой смеси	Содержание компонентов, мас. %			
	заявляемые			прототип [2]
	I	II	III	
Глинистое сырье	84,5	79	73	86-92
Осадок сточных вод гальванических производств	15	20	25	6-10
Гетит	0,5	1	2	-
Плав солей процесса обезвоживания сточных вод лесохимического производства	-	-	-	2-4

Физико-механические свойства керамических стеновых изделий заявляемого решения и прототипа

Показатели	Керамические стеновые изделия из состава			
	I	II	III	прототип [2]
Максимальная температура обжига, °С	1000	1000	1000	1000
Водопоглощение, %	7,8	8,0	8,4	8,6-14
Предел прочности при изгибе, МПа	5,4	6,1	6,9	нет данных
Общая усадка, %	10,0	9,5	8,0	то же
Предел прочности при сжатии, МПа	20,4	25,3	27,7	17,9-30,5
Морозостойкость, цикл	65	70	75	28-56
Цвет черепка	красно-кремово-оранжевый	рыже-коричневый	рыже-коричневый	от светло-красной до темно-каштановой окраски
Миграция химических веществ, мг/л:				нет данных
хром Cr ³⁺	0,267	0,258	0,251	
хром Cr ⁶⁺	0,034	0,029	0,021	
цинк Zn ²⁺	0,164	0,145	0,137	
железо Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0,04	0,08	0,09	
медь Cu ²⁺	0,149	0,134	0,123	
никель Ni ²⁺	0,07	0,09	0,016	

Как видно из табл. 2, заявляемую керамическую массу выгодно отличают более высокие значения морозостойкости, составляющие 65-75 циклов против 28-56 циклов у известного решения, и сниженные показатели значения водопоглощения 7,8-8,4 %, против 8,6-14 % у прототипа, при сопоставимых значениях механической прочности. Указанные отличия являются определяющими при оценке эксплуатационных характеристик изделий по СТБ 1160-99 "Кирпич и камни керамические. Технические условия".

Эффективность изобретения подтверждается промышленными испытаниями.

Источники информации:

1. А.с. SU 1454809, МПК⁴ C 04B 33/00, 1989.
2. А.с. SU 1477716, МПК⁴ C 04B 33/00, 1989.
3. ГН 2.1.5.10-21-2003. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Сб. гигиенич. нормат. по разделу коммунальной гигиены. - Минск: Минздрав РБ. - С. 38-92.